

PAT-NO: JP409090101A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09090101 A

TITLE: OPTICAL FILM AND POLARIZING FILM USING IT

PUBN-DATE: April 4, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHIMODA, KAZUHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FUJI PHOTO FILM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08157405

APPL-DATE: May 30, 1996

INT-CL (IPC): G02B001/04, C08L001/08 , G02B005/30

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical film excellent in heat resistance, resistance against humidity and heat, and handleability without substantially decreasing the high contrast of a liquid crystal display device by specifying a compd. to be incorporated.

SOLUTION: This optical film consists of a fatty acid cellulose ester having an acetate group and a propionate group. The retardation RTH of the film defined by $RTH = \frac{(nMD + nTD)}{2 - nTH} \times d$ is specified to a range of $40nm \leq RTH < \infty$ nm, wherein nMD is the refractive index of the film in the parallel direction to the flowing direction, nTH is the refractive index in the thickness direction and (d) is the film thickness. The RTH (retardation in the film thickness direction) preferably satisfies $20nm \leq RTH < \infty$ nm and the absolute value of the difference from the front face retardation is 0 to 20nm, the which means the film as a whole has small optical anisotropy.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1997-262989

DERWENT-WEEK: 199739

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical film used e.g. for protecting polarising film of
liquid crystal display - containing fatty acid cellulose
ester containing acetic-and propionic acid groups

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD[FUJF]

PRIORITY-DATA: 1995JP-0205102 (July 20, 1995) , 1995JP-0131797 (May 30, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 09090101 A</u>	April 4, 1997	N/A	011	G02B 001/04

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 09090101A	N/A	1996JP-0157405	May 30, 1996

INT-CL (IPC): C08L001/08, G02B001/04 , G02B005/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09090101A

BASIC-ABSTRACT:

An optical film consists of fatty acid cellulose ester having acetic acid group and propionic acid group. Also claimed are: (1) a polarizing film which consists of polarizing element and the optical film; and (2) an oval polarizing film formed by laminating the polarizing film and phase difference film.

USE - The optical film is useful for e.g. protective film of polarizing film used for liquid crystal display device or support for phase difference film.

ADVANTAGE - The optical film has very small optical anisotropy and excellent heat resistance. When the optical film is used as protective film of polarizing film, a polarizing film resisting to moisture and heat of little optical strain can be obtained. When UV absorbing agent of formula (I) (see below) is used, a polarizing film excellent in transparency and sliding characteristics can be obtained.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS: OPTICAL FILM PROTECT POLARISE FILM LIQUID CRYSTAL DISPLAY CONTAIN
FATTY ACID CELLULOSE ESTER CONTAIN ACETIC PROPIONIC ACID GROUP

DERWENT-CLASS: A11 A14 A25 A89 E11 E14 E23 L03 P81

CPI-CODES: A03-A02; A03-A03; A12-L03; E05-G08; E05-G09C; E06-D08; E10-E04K;
E10-G02; E10-G02F1; L03-G05B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

B415 B515 B701 B713 B720 B815 B831 G010 G011 G012

G013 G019 G020 G021 G029 G040 G100 G111 G112 G221
G299 M121 M122 M124 M129 M148 M149 M210 M211 M212
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M272 M280 M281 M282 M283
M320 M411 M510 M520 M530 M531 M532 M533 M540 M620
M782 M903 M904 Q130 Q334 Q614 R043
Markush Compounds
199724-A8801-M

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code
H714 H721 J0 J011 J012 J2 J271 J272 M210 M211
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M262 M272 M281 M282 M311
M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M331 M332 M333
M340 M342 M381 M382 M391 M416 M620 M782 M903 M904
Q130 Q334 Q614 R043
Markush Compounds
199724-A8802-M

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code
G011 G100 J0 J012 J2 J232 M210 M211 M212 M213
M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226
M231 M232 M233 M272 M282 M320 M414 M510 M520 M531
M540 M782 M903 M904 Q130 Q334 Q614 R043
Markush Compounds
199724-A8803-M

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code
J0 J014 J2 J273 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M262 M272 M281 M283 M313 M321 M332 M344 M349
M381 M391 M416 M620 M782 M903 M904 Q130 Q334 Q614
R043
Markush Compounds
199724-A8804-M

Chemical Indexing M3 *05*

Fragmentation Code
D012 D022 D810 G010 G015 G017 G019 G100 H2 H211
H4 H401 H441 H600 H602 H641 H8 J011 J271 M111
M121 M129 M132 M135 M139 M150 M210 M211 M212 M213
M214 M215 M216 M220 M222 M231 M232 M233 M240 M272
M280 M281 M282 M311 M312 M313 M314 M315 M320 M321
M322 M331 M332 M333 M340 M342 M372 M391 M412 M511
M520 M531 M532 M533 M540 M782 M903 M904 Q130 Q334
Q623 R043
Markush Compounds
199724-A8805-M

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G3645*R G3634 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D42 D63 D76 F24 F34
H0293 P0599 G3623 G3667 G3645 F41 ; S9999 S1285*R

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; K9676*R ; K9698 K9676 ; K9483*R ; K9574 K9483 ; Q9999
Q8264*R ; Q9999 Q8322 Q8264 ; N9999 N5721*R ; N9999 N7147 N7034

N7023 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; N9999 N7192 N7023 ; Q9999 Q7818*R
 Polymer Index [1.3]
 018 ; B9999 B4331 B4240 ; B9999 B4682 B4568 ; B9999 B4397 B4240
 ; K9870 K9847 K9790 ; B9999 B5367 B5276 ; B9999 B4444 B4240 ; B9999
 B5243*R B4740 ; B9999 B5094 B4977 B4740
 Polymer Index [1.4]
 018 ; E19 E00 E35 E30 D11 D10 D50 D63 F41*R ; R00507 G3123 D01 D11
 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D76 D92 F41 F90 E00 E19 ; A999 A384 ; A999
 A771
 Polymer Index [1.5]
 018 ; D01 D19 D18 D33 D76 D50 D93 F53
 Polymer Index [1.6]
 018 ; D01 D11 D10 D19 D18 D23 D22 D33 D34 D35 D76 D77 D50 D45 D93
 D94 D95 N* 5A F31 F30 7A*R D69 ; A999 A544 A486 ; K9869 K9847 K9790
 Polymer Index [2.1]
 018 ; P1707 P1694 D01 ; S9999 S1285*R
 Polymer Index [2.2]
 018 ; ND01 ; K9676*R ; K9698 K9676 ; K9483*R ; K9574 K9483 ; Q9999
 Q8264*R ; Q9999 Q8322 Q8264 ; N9999 N5721*R ; N9999 N7147 N7034
 N7023 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; N9999 N7192 N7023 ; Q9999 Q7818*R
 Polymer Index [3.1]
 018 ; P1592*R F77 D01
 Polymer Index [3.2]
 018 ; ND01 ; K9676*R ; K9698 K9676 ; K9483*R ; K9574 K9483 ; Q9999
 Q8264*R ; Q9999 Q8322 Q8264 ; N9999 N5721*R ; N9999 N7147 N7034
 N7023 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; N9999 N7192 N7023 ; Q9999 Q7818*R
 Polymer Index [3.3]
 018 ; Q9999 Q6644*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-085078

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1997-217326

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-90101

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/04			G 0 2 B 1/04	
C 0 8 L 1/08	L A F		C 0 8 L 1/08	L A F
G 0 2 B 5/30			G 0 2 B 5/30	

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平8-157405	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成8年(1996)5月30日	(72) 発明者	下田 一弘 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-131797		
(32) 優先日	平7(1995)5月30日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-205102		
(32) 優先日	平7(1995)7月20日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 光学用フイルムおよびそれを用いた偏光フイルム

(57) 【要約】

【課題】 光学異方性が小さく、耐熱性の優れた光学用フイルムを提供する。

【解決手段】 酢酸基およびプロピオン酸基を有する脂肪酸セルロースエステルからなる光学用フイルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酢酸基およびプロピオン酸基を有する脂肪酸セルロースエステルからなる光学用フィルム。 *

$$R_{TH} = | \{ (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{TH} \} | \times d \quad (式1)$$

〔 n_{MD} は流延方向に平行な方向でのフィルム屈折率、 n_{TD} は流延方向に垂直な方向でのフィルム屈折率、 n_{TH} は厚み方向でのフィルム屈折率、 d はフィルム厚み（ n ）である。〕

【請求項3】 該脂肪酸セルロースエステルの酢酸置換度（ DS_{AC} ）が2.0～2.7、プロピオン酸置換度（ DS_{PR} ）0.1～0.9であることを特徴とする請求項1記載の光学フィルム。

【請求項4】 25℃、相対湿度60％における平衡水分率が0.1から1.5であることを特徴とする請求項1記載の光学フィルム。

【請求項5】 該脂肪酸セルロースエステルの粘度平均重合度（ DP ）が250から400であることを特徴とする請求項1記載の光学フィルム。

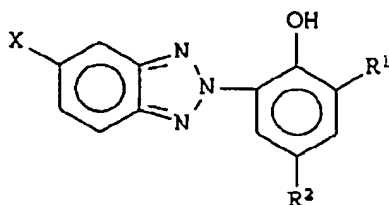
【請求項6】 該脂肪酸セルロースエステル100重量部に対して、リン酸エステル化合物、脂肪酸エステル化合物、フタル酸エステル化合物、クエン酸エステル化合物からなる可塑剤の中の少なくとも1種を1～40重量部含有させることを特徴とする請求項1記載の光学フィルム

【請求項7】 表面から深さ10 μ mまでの範囲における表面層の可塑剤含有量がフィルム全体の可塑剤の平均濃度より低いことを特徴とする請求項6記載の光学フィルム。

【請求項8】 下記的一般式（I）：

【化1】

(I)



（但し、 R^1 は、水素原子又はフェニル基で置換されても良い炭素原子数1～5のアルキル基を表し、 R^2 は、フェニル基又は炭素原子数1～5のアルキル基を表し、そしてXは水素原子又はハロゲン原子を表す。）で表される紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項1記載の光学フィルム。

【請求項9】 偏光素子と該偏光素子の少なくとも一方が請求項1から請求項8記載の光学フィルムとからなることを特徴とする偏光フィルム。

【請求項10】 請求項9記載の偏光フィルムと位相差フィルムとを積層してなることを特徴とする楕円偏光フィルム。

*【請求項2】 下記（式1）で定義するレターデーション値（ R_{TH} ）が40nm $\geq R_{TH} > 0$ nmの範囲であることを特徴とする請求項1記載の光学用フィルム。

※【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、光学用途に用いられるフィルムであって、保護フィルム、特に液晶表示装置に用いられる偏光子用保護フィルム、位相差フィルム用支持体等として有用に使用される光学用フィルムおよびそれを用いた偏光フィルム、楕円偏光フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、需要が拡大している液晶表示装置には偏光フィルムが使用されている。偏光フィルムは、ポリビニルアルコールにヨウ素、二色性染料を吸着、配向させたものを偏光素子とし、この偏光素子を保護フィルムで被覆したものである。この保護フィルムに用いる素材としては、複屈折が小さい、すなわち光学的異方性が小さい素材であることが望ましい。このため、ポリエステル、ポリカーボネート等に比べ光学的異方性が小さいセルローストリアセテートフィルムが用いられてきた。また、平面性に優れた薄膜を形成できることから溶液流延法により製膜したセルロースアセテートフィルムが用いられてきた。

【0003】しかし、光学的異方性が小さく、平面性に優れたセルローストリアセテートフィルムであっても、後に説明するように溶液流延法による乾燥過程でフィルム厚み方向に素材の面配向が生じるため、この寄与によるレターデーション値（ R_{TH} ）は、30～70nmとなり、とりわけ、TFT型や階調表示のFSTN型のように高コントラストを実現した液晶表示装置の視覚特性に於いてはその影響を無視できなくなってきた。このため、液晶セルの高コントラストを実質的に損なうことなく適用できる偏光フィルム及び楕円偏光フィルムが求められている。特開平6-59122号公報には、自平面に対する法線から30度以内の視角範囲内において8nm以下の位相差を示す透明保護フィルムを有する偏光フィルムに関する記載があるが、この目的を達成するためには応力のかからない状態での乾燥が必要であり、光弾性係数が大きいセルロースアセテートフィルムではその制御が容易でなく、製造適性は充分とはいえない。また、セルロースアセテートフィルムは、ポリエステル、ポリカーボネート等に比べ、耐熱性、耐湿熱性が充分ではなく、屋外での使用、自動車の計器パネル等への応用には問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、TFT型や階調表示のFSTN型のように高コントラストを実現した液晶表示装置の高コントラストを実質的に損な

うことなく適用できる、耐熱性、耐湿熱性、取扱性等に優れた光学フィルムを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる観点から種々検討した検討した結果、従来のセルローストリアセテートフィルムに比べ、厚み方向レターデーション値 (R_{TH}) が小さく、平衡水分率が小さく、かつ光学異方性が小さい、平面性、耐熱性及び耐湿熱性に優れ*

$$R_{TH} = \{ (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{TH} \} \times d \quad (式1)$$

〔 n_{MD} は流延方向に平行な方向でのフィルム屈折率、 n_{TD} は流延方向に垂直な方向でのフィルム屈折率、 n_{TH} は厚み方向でのフィルム屈折率、 d はフィルム厚み (n m) である。〕

10※【化2】

(3) 該脂肪酸セルロースエステルの酢酸置換度 (D_{SAC}) が2.0~2.7、プロピオン酸置換度 (D_{Spr}) 0.1~0.9であることを特徴とする前記(1)記載の光学フィルム。

(4) 25℃、相対湿度60%における平衡水分率が0.1から1.5であることを特徴とする前記(1)記載の光学フィルム。

(5) 該脂肪酸セルロースエステルの粘度平均重合度が250から400であることを特徴とする前記(1)記載の光学フィルム。

(6) 該脂肪酸セルロースエステル100重量部に対して、リン酸エステル化合物、脂肪酸エステル化合物、フタル酸エステル化合物、クエン酸エステル化合物からなる可塑剤の少なくとも1種を1~40重量部含有させることを特徴とする前記(1)記載の光学フィルム。

(7) 表面から深さ10μmまでの範囲における表面層の可塑剤含有量がフィルム全体の可塑剤の平均濃度より低いことを特徴とする前記(6)記載の光学フィルム。

(8) 下記的一般式(1)：

【0006】

$$R_{TH} = \{ (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{TH} \} \times d \quad (式1)$$

〔 n_{MD} は流延方向に平行な方向でのフィルム屈折率、 n_{TD} は流延方向に垂直な方向でのフィルム屈折率、 n_{TH} は厚み方向でのフィルム屈折率、 d はフィルム厚み (n m) である。〕

一般に、光学的に一軸異方性をもった物質に光が入射す★40

$$\Delta n = n_p - n_v \quad (式2)$$

を複屈折ということが多い。この複屈折 (Δn) と厚み☆ (d) の積、

$$R_e = \Delta n \times d \quad (式3)$$

をレターデーション値 (R_e) といい、物質の光学異方性を表す指標として用いられる。

【0009】一般に、フィルムのレターデーション値としては、図1に示すようにフィルム面に対して垂直方向か◆

$$R_{MT} = | n_{MD} - n_{TD} | \times d \quad (式4)$$

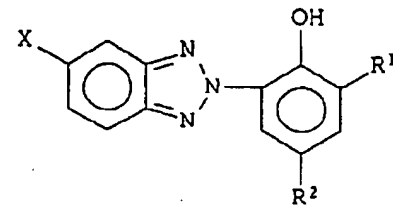
セルローストリアセテートフィルムは、この正面レターデーション値が極めて低いものとして知られ、液晶表示* 50

*た混合脂肪酸セルロースエステルを見だし、本発明に到達した。すなわち、

(1) 酢酸基およびプロピオン酸基を有する脂肪酸セルロースエステルからなる光学用フィルム。

(2) 下記(式1)で定義するレターデーション値 (R_{TH}) が40nm $\geq R_{TH} > 0$ nmの範囲であることを特徴とする前記(1)記載の光学用フィルム。

(I)



【0007】(但し、 R^1 は、水素原子又はフェニル基で置換されても良い炭素原子数1~5のアルキル基を表し、 R^2 は、フェニル基又は炭素原子数1~5のアルキル基を表し、そしてXは水素原子又はハロゲン原子を表す。)で表される紫外線吸収剤を含有することを特徴とする前記(1)記載の光学フィルム。

(9) 偏光素子と該偏光素子の少なくとも一方が前記(1)から(8)記載の光学フィルムとからなることを特徴とする偏光フィルム。

(10) 前記(9)記載の偏光フィルムと位相差フィルムとを積層してなることを特徴とする楕円偏光フィルム。

【0008】まず、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルの下記(式1)で示されるレターデーション値 (R_{TH}) について説明する。

★ると、位相速度の異なる互いに直行する直線偏光が伝搬するため、2つの屈折光が現れる。このような現象を複屈折といい、複屈折の大きさは、光学軸に平行な方向での屈折率 (n_p) と光学軸に垂直な方向での屈折率 (n_v) との差によるので、

$$(式2)$$

☆ (d) の積、

$$(式3)$$

◆ら測定した場合のフィルム面内で直交する2つの屈折率の差の絶対値(以下「正面複屈折」という。)に基づいて下記(式4)のように表される。以下、これを正面レターデーション値 (R_{MT}) という。

$$(式4)$$

*装置に用いる偏光板にその保護フィルムとして需要が大さい。しかしながら、液晶表示装置の偏光板としての用

途の場合、液晶表示装置の表示面に垂直な方向での光学異方性のみならず、表示面に対して任意の角度における光学異方性をも考慮する必要がある。この場合、フィルム面内で直交する2つの屈折率(n_{MD} 、 n_{TD})に加えてフィルム面に垂直な方向の屈折率(n_{TH})の寄与も考慮する必要がある。このため、フィルムの光学異方性は(式1)に示すレターデーション値(R_{TH} :以下「厚み方向レターデーション」という。)を考慮する必要がある。本発明は、(式1)に示すレターデーション値(R_{TH})が $40\text{ nm} \geq R_{TH} > 0\text{ nm}$ 、好ましくは $20\text{ nm} \geq R_{TH} > 0\text{ nm}$ であり、しかも、(式4)に示す正面レターデーション値と(式1)に示す厚み方向レターデーション値との差の絶対値が $0 \sim 20\text{ nm}$ とフィルム全体としても光学異方性が少ない光学用フィルムを提供するものである。図2に示す通り、溶液流延法による製膜では乾燥過程で溶媒が除かれるにつれフィルムの厚みは流延当初の $1/5 \sim 1/10$ となり、フィルム厚み方向に直交するポリマーの配向が進んで厚み方向の屈折率(n_{TH})が小さくなり、結果として厚み方向の複屈折(R_{TH})は大きくなる。比較例に示す通り、溶媒により異なるがセルローストリアセテートフィルムは $25 \sim 160\text{ nm}$ 、ポリカーボネートフィルムは 216 nm もあるが、実施例に示すように、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルフィルムは、およそ 5 nm とセルローストリアセテートフィルムやポリカーボネートフィルムに比べて極めて低い。この理由としては、素材本来の複屈折値、いわゆる固有複屈折値差と溶液流延による製膜過程で生じる面配向性の差の両者の寄与が考えられる。た*

$$\delta = (E/v)^{1/2}$$

[δ は溶解度パラメーター($\text{MPa}^{1/2}$)であり、 E は蒸発エネルギー(J/mol)であり、 v はモル容積(ml/mol 、 20°C)である。]

【0012】次に本発明で用いる混合脂肪酸セルロースエステルは、粘度平均重合度(DP)が250から400、好ましくは290から400の混合脂肪酸セルロースエステルである。重合度は、溶液流延におけるポリマー溶液の粘度を制御する因子であり、製膜工程の経済性と成形されるフィルムの面状を最適なものにするため、※

$$\begin{aligned} \eta_{rel} &= T/T_0 \\ [\eta] &= (\ln \eta_{rel})/C \\ DP &= [\eta]/K_m \end{aligned}$$

【0013】また、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルは、綿花リンターから合成されたものでも、木材パルプから合成されたものでも、あるいは両者の混合されたものであってもよい。混合の割合を変えることにより流延後剥き取り時の負荷を軽減できフィルムの面状を良好化するからである。

【0014】次に、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルフィルムの平衡水分率について説明する。これは、★50

*だし、両者の寄与の程度については明かでない。なお、本発明はプロピオン酸基を含むものについて述べているが、これは例示にすぎず、炭素数3以上のカルボン酸についても可能である。

【0010】次いで、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルの置換度、すなわち、酢酸置換度(DSAC)とプロピオン酸置換度(DSpr)について説明する。本発明の混合脂肪酸セルロースエステルは、酢酸置換度(DSAC)が $2.0 \sim 2.7$ 、プロピオン酸置換度(DSpr)が 0.1 から 0.9 である。ここで、置換度とは、いわゆる結合脂肪酸量であり、セルロース単位重量当たりの結合脂肪酸重量の百分率をいい、ASTM:D-817-91(セルロースアセテート等の試験方法)におけるアセチル化度の測定および計算に準じて測定および計算をしたものである。

【0011】本発明の混合脂肪酸セルロースエステルの全置換度、すなわち、酢酸置換度(DSAC)とプロピオン酸置換度(DSpr)との和は、 $2.0 \sim 3.0$ の間において任意に選択できる。とりわけ、全置換度が 2.8 を越える範囲においては、セルローストリアセテートに比べて、レターデーション値が低いことに加えて、置換度が同等のセルローストリアセテートを常温で溶解することが困難である、アセトン、メチルアセテート等の(式5)に示す溶解度パラメーター $1.9 \sim 2.0$ の溶媒にも常温で溶解する。このため、溶媒の選択範囲が広がり、近年、環境面、安全衛生面から問題となっている塩素系炭化水素を溶媒とせずとも溶液製膜できるという長所もある。

$$(式5)$$

※あるいは、成形フィルムの機械的強度をあるレベル以上に保持するために、本発明の範囲にあることが必須である。本発明における粘度平均重合度(DP)の測定方法および算出方法は次の通りである

絶乾したセルロースアセテート約 0.2 g を精秤し、メチレンクロリド:エタノール=9:1の溶液 100 ml に溶解する。これをオストワルド粘度計にて 25°C で落下秒数を測定し、重合度を以下の式により求める。

$$\begin{aligned} T &: \text{測定試料の落下秒数} \\ T_0 &: \text{溶剤単独の落下秒数} \\ C &: \text{濃度 (g/リットル)} \\ K_m &: 6 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

★温度 25°C 、相対湿度 60% 条件下で24時間放置した後、平衡に達した試料の水分量をカールフィッシャー法で測定し、得られた水分量(g)を試料重量(g)で除して算出したものである。測定装置としては、三菱化学製水分測定装置CA-03、同試料乾燥装置VA-05を用いた。カールフィッシャー試薬としては、同社製AKS、CKSを用いた。セルローストリアセテートフィルムは、偏光膜の保護フィルムとして用いられている

が、透湿性が大きいと高温多湿下に長時間さらされると吸水のために偏光能が低下し、また、フィルムがカールして光学歪を生じるという欠点を有するが、本発明の混合セルロースエステルは、平衡水分率がセルロースアセテートに比べて低く、透湿性、カール特性ともに優れるため偏光膜の保護フィルムとして使用する場合に上述の欠点を克服できる。

【0015】さらに、成型フィルムの機械的物性改良または溶剤乾燥速度向上のため、可塑剤、例えば、トリフェニルフォスフェート（TPP）、トリクレジルホスフェート（TCP）等のリン酸エステル化合物、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジエチルヘキシルフタレート（DEHP）等のフタル酸エステル化合物、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪酸エステル化合物、クエン酸アセチルトリエチル（OACTE）、クエン酸アセチルトリブチル（OACTB）等のクエン酸エステル化合物、あるいは種々のトリメリット酸エステル化合物がある。ただし、上記の化合物は例示列挙にすぎず、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0016】混合脂肪酸セルロースエステルフィルム中の可塑剤は、フィルムに良好な機械的物性を与えるために不可欠ではあるが、リン酸エステル等の可塑剤の入ったフィルムを保護フィルムとして用いた偏光フィルムを高温高湿度下で使用した場合、保護フィルムにクラックが入ったり、保護フィルムが偏光素子から剥離したり、あるいは保護フィルムが着色したりする等の問題が発生する。このため、本発明の実施態様としては、上記可塑剤のフィルム厚み方向における濃度分布を、フィルム表面、すなわち、表面から深さ10 μ mまでの範囲、における可塑剤濃度を低くし、フィルム全体としてはある程度可塑剤濃度を保持することに好ましい。結果として、フィルム全体としては柔軟性を維持しながら耐湿熱性を向上することができる。

【0017】さらに、混合脂肪酸セルロースエステルは、光透過率が高く光学的異方性が少ない等の優れた性質を有しているが、紫外線を吸収する性質はないため、液晶表示装置の液晶の紫外線による劣化を防止するために、通常のセルロースアセテートフィルムと同様にフィルム中に紫外線吸収剤を添加することが好ましい。紫外線吸収剤としては特に限定するものではないが、本発明の実施態様としては、前記の一般式（I）で示される化合物をフィルム中に0.1～10重量%含有させることが好ましい。

【0018】前記一般式（I）を有する化合物は、紫外線防止剤としての作用のほか、フィルム表面の滑り性も向上する。滑り性が要求されるのは、偏光素子と保護フィルムとから偏光フィルムを製造する場合に、フィルム

のケン化処理（親水処理）、偏光素子と保護フィルムの接着剤による接着工程、保護フィルム上へのハードコートのコーティング工程、さらにこれらの工程などを行うための搬送作業等が行われる。この場合において、表面の耐傷性が充分でないときは、作業中に保護フィルム表面に傷がつき、このような保護フィルムを用いた偏光フィルムが組み込まれた液晶表示装置は致命的な表示欠陥を示すこととなるからである。

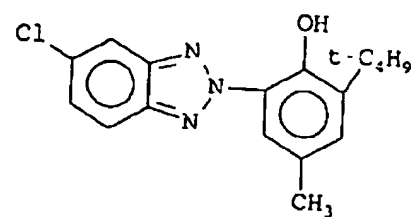
【0019】ただし、滑り性を付与するために無機または有機の微粒子を含有させてもよい。無機化合物の例として、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。有機化合物（ポリマー）の例としては、シリコン樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。

【0020】上記一般式（I）において、R¹としては、水素原子、炭素原子数3～5もアルキル基又は α -ジメチルベンジル基が一般的であり、水素原子又は炭素原子数4又は5のアルキル基が好ましく、特に水素原子又は α -ブチル基が好ましく、そして水素原子が最も好ましい。R²としては、メチル基、炭素原子数4もしくは5のアルキル基又はオクタロイロキシエチル基が一般的であり、メチル基又は炭素原子数4もしくは5のアルキル基が好ましく、特にメチル基又は α -ブチル基が好ましく、そして α -ブチル基が最も好ましい。Xとしては、水素原子又は塩素原子が好ましく、特に水素原子が好ましい。代表的な化合物の構造式、吸収スペクトル及び融点を以下に示す。

【0021】

【化3】

(UV-1)

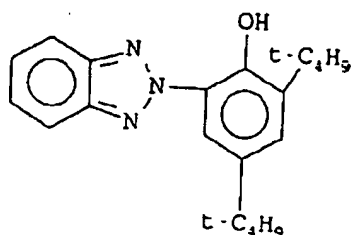


【0022】 $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$ （メタノール）、融点 = 137～14 $^{\circ}\text{C}$

【0023】

【化4】

9
(UV-2)

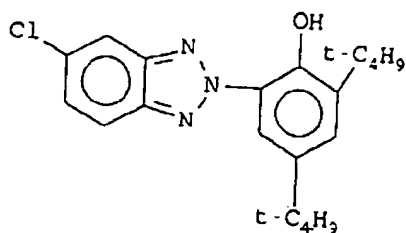


【0024】 $\lambda_{\max} = 339 \text{ nm}$ (メタノール)、融点
= 154°C

【0025】

【化5】

(UV-3)



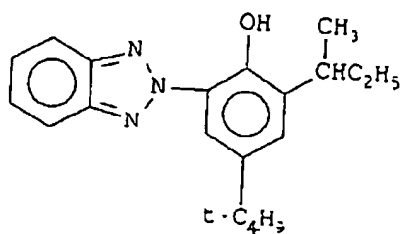
【0026】 $\lambda_{\max} = 348 \text{ nm}$, $\epsilon = 1.69 \times 10$

4 (メタノール)、融点=158.5°C

【0027】

【化6】

(UV-4)



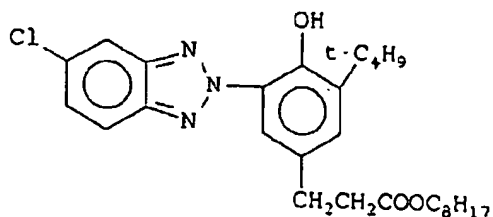
【0028】 $\lambda_{\max} = 341 \text{ nm}$, $\epsilon = 1.60 \times 10$

4 (メタノール)、融点=80~84°C

【0029】

【化7】

(UV-5)



【0030】 $\lambda_{\max} = 346 \text{ nm}$, $\epsilon = 1.49 \times 10$ 50

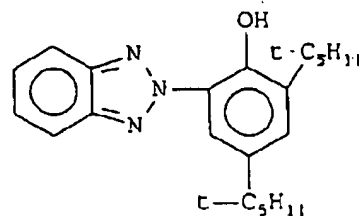
10

4 (メタノール)、油状

【0031】

【化8】

(UV-6)



10

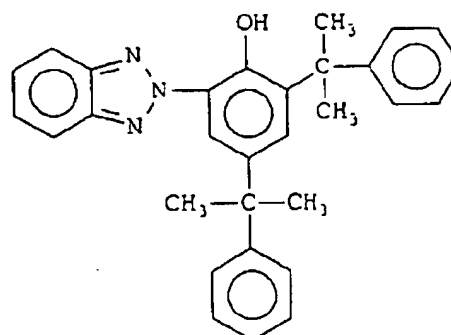
【0032】 $\lambda_{\max} = 344 \text{ nm}$, $\epsilon = 1.56 \times 10$

4 (メタノール)

【0033】

【化9】

(UV-7)



20

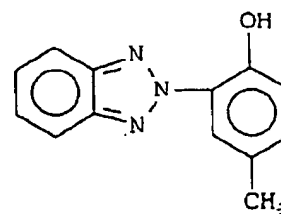
【0034】 $\lambda_{\max} = 346 \text{ nm}$, $\epsilon = 3.47 \times 10$

4 (メタノール)、融点=137~141°C

【0035】

30 【化10】

(UV-8)

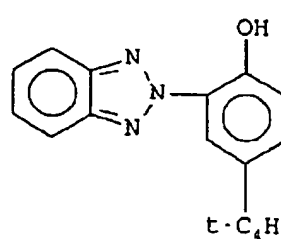


【0036】融点=131~133°C

40 【0037】

【化11】

(UV-9)



【0038】 $\lambda_{\max} = 337 \text{ nm}$, $\epsilon = 1.60 \times 10^4$ (メタノール)、融点=95~100℃

【0039】上記紫外線吸収剤を含有する本発明のフィルムは、波長400nmの光の透過率として65%以上を示すことが好ましい。さらに、80%以上示すことが好ましい。また、波長370nmの光の透過率が3%以下、さらには1%以下であることが好ましい。さらに、成型フィルムの保存性改良のための劣化防止剤をフィルム中に含有することが好ましい。詳しくは特開平5-197073号公報に記載された過酸化水素分解剤、ラジカル

10 禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤である。
【0040】本発明における流延製膜方法について、実施態様に沿って説明するが、必ずしも以下の記載に限定されるものではない。本発明の混合脂肪酸セルロースエステルをメチレンクロリド、クロロホルムその他の塩素系炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンその他のケトン類、酢酸メチル、ギ酸エチルその他のエステル類、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソランその他のエーテル類、メタノール、エタノールその他の低級アルコール類を任意に混合した溶媒を用いて溶解する。さらに、該混合脂肪酸セルロースエステルと可塑剤、紫外線吸収剤、滑り剤、劣化防止剤等の固形分とを合わせた重量がドープ中に18から35wt%になるように調製し、鏡面状態に仕上げた支持体、例えば、ドラムまたはバンド上に流延し、一部乾燥してはぎ取る方法をとることができる。この方法は、一般的な流延方法であり、米国特許第2492078号、同第2739070号、同

第2739069号、同第2492977号、同第2336310号、同第2367603号、同第2492978号、同第2607704号、英国特許第640731号、同第736892号、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭62-115035号、同60-176834号、同60-203430号等に詳細に記載されている。また、本発明における成型フィルムの膜厚は、5から500 μm 、好ましくは20から200 μm であり、さらに好ましくは60から120 μm である。透明性、フィルム強度との関係からこの範囲が好ましい。

【0041】

【実施例】本発明を実施例を挙げて説明するが、これに限定されるものではない。

実施例

表1は、本発明の実施例および比較例で用いた素材のセルロース置換度、粘度平均重合度及び素材に対する溶媒と可塑剤との組成比を示したものである。ここで、CAPとは、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルをいい、酢酸置換度が2.2~2.3、プロピオン酸置換度が0.5~0.7である。CTAとは、セルローストリアセテートをいい、酢酸置換度2.87と2.81の2品種がある。溶媒および可塑剤にカッコ書きで付記した数値は、素材100重量部に対するこれらの混合割合を示すものである。

【0042】

【表1】

表1

	素材	置換度	重合度	溶 媒	可塑剤
実施例 1	CAP	2.2/0.7	335	アセトン(570)	DEP(18)
実施例 2	CAP	2.2/0.7	335	メチレンクロリド(465) MeOH(85) n-BuOH(17)	DEP(18)
実施例 3	CAP	2.2/0.7	300	メチルアセト(570)	DEP(18)
実施例 4	CAP	2.2/0.6	355	アセトン(570)	DEP(10)
実施例 5	CAP	2.3/0.5	350	アセトン(570)	DEP(10)
比較例 1	CTA	2.87	300	メチレンクロリド(465) MeOH(85) n-BuOH(17)	DEP(18)
比較例 2	CTA	2.81	340	メチレンクロリド(465) MeOH(85) n-BuOH(17)	DEP(18)
比較例 3	ポリカーボネート			メチレンクロリド(417)	

【0043】表2は、表1の実施例、比較例に基づいて製膜したフィルムのレターデーション値、および平衡水分率を示す。ここで、 R_{MT} は、フィルム正面レターデーション値、 R_{TH} は、フィルム厚み方向のレターデーション値をそれぞれ示す。レターデーション値は、エリブソ

メーター（島津製作所のAEP-100）により測定し*
*た。フィルム厚み方向のレターデーション値はレターデーション値の角度依存性の測定値から計算により n_{TH} を求めることにより決定した。

【0044】

【表2】

	膜 厚 (μm)	Re 値 (nm)		平衡水分率 (%)
		R_{MT}	R_{TH}	
実施例 1	103	4.4	4.8	1.2
実施例 2	106	3.6	5.7	1.0
実施例 3	89	1.3	13.0	1.1
実施例 4	93	5.3	16.9	1.2
実施例 5	92	4.2	18.2	1.2
比較例 1	100	1.6	28.0	1.5
比較例 2	101	0.8	25.3	2.0
比較例 3	112	16.8	215.9	

【0045】表3は、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルを偏光フィルムの保護フィルムとして使用する場合の性能と可塑剤濃度との関係を実施例及び比較例に基づき表したものである。素材としては、実施例2に記載のCAPを用いた。溶媒、可塑剤のカッコ書きで付記した数値は、素材100重量部に対するこれらの混合割合※

※を示す。乾燥工程後の熱処理条件とは、上述の方法に基づき製膜した膜厚80 μm のCAPフィルムを可塑剤を揮発させるために行う処理をいう。

【0046】

【表3】

表3

	素材	溶 媒	可塑剤	乾燥工程後 熱処理条件	可塑剤濃度 (wt%) 表面層 フィルム全体		加工適性	耐湿熱性	総合評価
実施例 6	CAP	メチルクロロド (360) メチル(40) ブチル(20)	TPP(15)	150℃, 10mi	6.2/6.0	11.0	B	A	良
実施例 7	CAP	同 上	同 上	150℃, 15mi	5.3/5.0	14.0	A	A	優
比較例 4	CAP	同 上	同 上	処理なし	14.0/13.8	12.1	B	D	不可
比較例 5	CAP	同 上	同 上	140℃, 3mi	10.5/10.2	12.2	B	C	不可
比較例 6	CAP	同 上	TPP(7)	処理なし	7.2/7.0	6.4	C	A	不可

【0047】得られたCAPフィルムを打ち抜きして二枚のフィルムを作製し、これらの片面にポリウレタン系接着剤を塗布して、ポリビニルアルコールと二色性染料とからなる偏光素子(30μm)の両面に接着することにより偏光フィルムを作製した。

【0048】以上の方法で得られた実施例6、7と比較例4～6のCAPフィルム及び偏光フィルムについて以下の方法によりその特性を評価した。

1) フィルム中の可塑剤濃度(表面層及び膜全体)

各例で得られたCAPフィルムについて、フィルムの表面から深さ10μmまでの表面層を削って0.5gを採取し、フィルムのもう一方の表面についても同様に試料を採取し、さらにフィルムを厚さ方向に切断して膜全体の試料として0.5gを採取した。上記試料0.5gをそれぞれクロロホルム40mlに溶解し、2μlをガスクロマトグラフィーの気化室注入し、得られたガスクロマトグラムから可塑剤濃度を決定した。

【0049】上記ガスクロマトグラフィーによる測定条件は下記の通りである。

使用機種: GC-15A((株)島津製作所製)

カラム: シリコンOV、2%、1.6m、3φ、260℃

キャリアガス: 窒素50ml/min

検出器: FID、水素0.6kg/cm²、空気0.5kg/cm²

気化室: 280℃

【0050】2) 加工適性

各例で得られたCAPフィルムをスリット加工(切断)を行い、その時発生する切り屑の量を観察した。また、スリットしたフィルムの切り口の凹凸の程度を顕微鏡で*

*観察し、下記のように評価した。

A: 切り屑の発生がほとんどなく、切り口が滑らかであった。

B: 切り屑が少し発生し、切り口が多少ノコギリ状であった。

C: 切り屑が多く、切り口がノコギリ状であった。

【0051】3) 耐湿熱性

得られた偏光フィルムを100mm×100mmの大きさに切断し、アクリル系接着剤を用いてガラス板に接着し、85℃、90%RHの雰囲気下に500時間放置した後、偏光フィルムの割れ、保護フィルムの剥離、着色等について観察し、下記のように評価した。

A: 割れ、剥離、着色のいずれの発生もなかった。

B: 割れが数カ所発生し、若干の着色があった。

C: 割れ、剥離、着色の発生があった。

【0052】以上の結果から明らかなように、実施例6及び7で得られた本発明の偏光フィルムは、加工適性及び耐湿熱性の両方において良好であった。一方、比較例5で得られた偏光フィルムの保護フィルムについては、深さ5μmまでの表面層の可塑剤濃度も測定したところ7.5及び7.3重量%との低い値が得られたにもかかわらず、劣った耐湿熱性を示しており、本発明の可塑剤濃度を満足する表面層としては10μmの深さまで必要であることがわかる。さらに、比較例6に示すように、可塑剤濃度が10重量%未満と低い保護フィルムを用いた偏光フィルムでは、可塑剤濃度が低いため耐湿熱性は良好であるが、加工適性に問題がある。

【0053】

【表4】

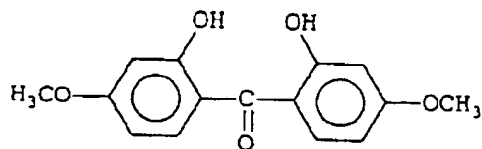
表4

	素材	溶 媒	可塑剤	紫外線吸収剤 その他添加剤	光 透 過 率 (%) 可視全域 400nm	動摩擦係数
実施例 8	CAP	メチレンクロリド (330) メタノール (50) ブタノール (10)	TPP (12)	UV-9 (0.3)	92.5 84.8	0.50
実施例 9	CAP	同 上	同 上	UV-6 (0.4)	92.5 80.3	0.60
実施例 10	CAP	同 上	同 上	UV-9 (0.2) UV-3 (0.1)	92.5 66.8	0.55
実施例 11	CAP	同 上	同 上	UV-9 (0.3) 7107 #972	92.5 90.1	0.50
比較例 7	CAP	同 上	同 上	2,2'-ジヒドロキシ 4,4'-ジメトキシ ベンゾフェノン (0.3)	91.7 60.2	
比較例 8	CAP	同 上	同 上	7107 #200		0.51
比較例 9	CAP	同 上	同 上	添加なし		0.70

【0054】表4は、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルを偏光フィルムの保護フィルムとして使用する場合の性能、すなわち光透過率（可視領域、400nm）と動摩擦係数を実施例及び比較例に基づき表したものである。素材としては、実施例2に記載のCAPを用いた。溶媒、可塑剤、紫外線吸収剤その他の添加剤のカッコ書きで付記した数値は、素材100重量部に対するこれらの混合割合を示す。紫外線吸収剤は上述の化合物例に記載されたものである。実施例11記載のアエロジル972は、二酸化珪素の微粒子（商品名：アエロジルR972-D、一次粒子の平均孔径：0.016μm；日本アエロジル（株）製）を、比較例8記載のアエロジル200は、二酸化珪素の微粒子（商品名：アエロジル200、一次粒子の平均孔径：0.012μm；日本アエロジル（株）製）を、それぞれ分散機にて分散液（該微粒子0.5重量部、メチレンクロリド80重量部、メタノール20重量部）中での平均孔径が0.3μmになるように調製した。また、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンは、下記の構造式を有するものである。

【0055】

【化12】



【0056】なお、フィルムの膜厚は、80μmである。上記の得られたCAPフィルムについて下記の方法によりその特性を評価した。

20* 【0057】1) 分光特性

実施例8、10及び比較例7で得られたCAPフィルムについて、分光光度計（U-3400、（株）日立製作所製）を用いて、波長範囲300nm～450nmにおける透過率を測定した。この結果を図3に示す。この分光特性のグラフから、短波長領域では共に透過率は0%であるが、可視領域に入る400nmでは実施例8のCAPフィルムでは84.8%であるが、比較例7のCAPフィルムでは60.2%であり、比較例7は可視光線をかなり吸収していることは明らかである。

30 2) 光透過率

透明度測定機（（株）KOTAKI製作所製）を用いて、得られたCAPフィルムの可視光線の透過率を測定した。

3) 波長400nmの光透過率

分光光度計（U-3400、（株）日立製作所製）を用いて、得られたCAPフィルムの波長400nmの光透過率を測定した。

4) 動摩擦係数

100mm×200mmのフィルム上に75mm×100mmのフィルムを載せ、これを固定した台の上に載せ、さらにフィルム上にフォームラバーで覆われた200gのおもりを載せる。おもりを水平方向に引っ張り、動きだした時の力（F）を測定し、下記式より動摩擦係数（μ）を求めた。

$$F = \mu \times W \quad (W: \text{おもりの重さ (kgf)})$$

【0058】以上の結果から明らかなように、実施例8～11で得られた本発明の混合脂肪酸セルロースエステルフィルムは、可視光線の光透過率が高く、かつ400nmの透過率が高いので透明性に優れたフィルムといえる。さらに、動摩擦係数も従来の滑り剤を用

* 50

19

いた比較例7と差がなく、耐傷性についても向上していることがわかる。

【0059】

【発明の効果】本発明の酢酸基とプロピオン酸基とを有する脂肪酸セルロースエステルフィルムにより、厚み方向の複屈折(R_{TH})が小さい光学の異方性が極めて少ない光学用フィルムが得られる。また、平衡水分率が小さく、フィルム表面の可塑剤含有量がフィルム層全体より少ないので、偏光膜の保護フィルムとして用いた場合に耐湿熱性、カールにより生じる光学歪の少ない偏光フィルムが得られる。また、上記一般式(I)で表される紫

20

外線吸収剤を使用した場合は、透明性及び滑りに優れた偏光フィルムが得られる。

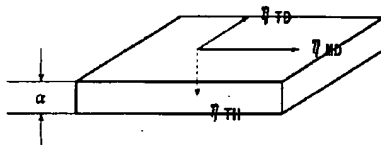
【図面の簡単な説明】

【図1】フィルムの屈折率相互の関係とフィルム厚みについて示す。

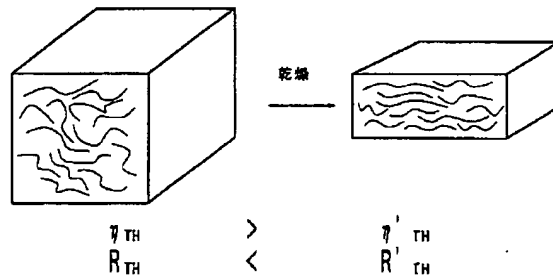
【図2】溶液流延法による乾燥工程によるフィルム厚みの変化とそれに伴うポリマーの面配向の変化を模式的に示し、 n_{TH} と R_{TH} とを比較した。

【図3】実施例8、実施例10及び比較例7で得られたフィルムの、300nm～450nmの波長範囲における透過率(分光曲線)を示す。

【図1】



【図2】



【図3】

